

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-084517

(43)Date of publication of application : 25.03.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 04-259091

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO  
LTD

NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1992

(72)Inventor : OSAKI TAKASHI  
TERASAKI MASANAO  
KOMATSU SHIGEO

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase capacity and reduce deterioration accompanying a charge and discharge cycle by using vapor phase epitaxy carbon fiber, heat treated for graphitizing and thereafter pulverized, as a negative electrode.

CONSTITUTION: Vapor phase epitaxy carbon fiber is produced by decomposing hydrocarbon gas at temperature of 950-1200° C, and is heat treated at the temperature of 2000-3000° C so as to graphitize. Thereafter, the same is ground into an assigned length so as to be used as negative electrode material for a non- aqueous electrolyte secondary cell. It is desirable for the ground vapor phase epitaxy carbon fiber after the graphitizing to have diameters of 0.1-5.0, and an aspect ratio of 50 or less. That is, the non-aqueous electrolyte secondary cell uses the heat treated and thereafter ground vapor phase epitaxy carbon fiber as a negative electrode.

Thereby, it is possible to produce the non-aqueous electrolyte secondary cell allowing large capacity and less deterioration accompanying a charge and discharge cycle.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-06063

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 09.04.2002

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 8 4 5 1 7

(43) 公開日 平成6年(1994)3月25日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58			
	4/02	D		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 2

(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-259091
(22) 出願日	平成4年(1992)9月1日

(71) 出願人	000004282
	日本電池株式会社
	京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
	1番地
(71) 出願人	000226242
	日機装株式会社
	東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号
(72) 発明者	大崎 孝
	東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装
	株式会社内
(72) 発明者	寺崎 正直
	京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
	日本電池株式会社内

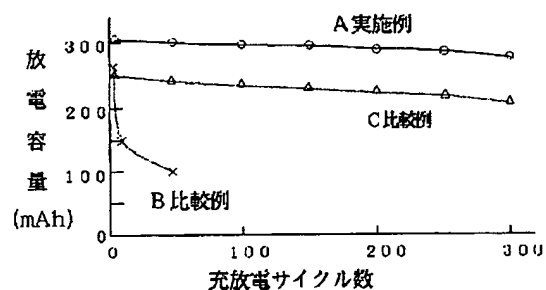
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高容量で充放電サイクルにともなう劣化の少ない非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 温度950 ～1200℃で炭化水素ガスを分解して得た気相成長炭素繊維を、温度2000～3000℃で熱処理して黒鉛化した後、所定の長さに粉砕したものを負極の電極材料に使用した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】温度950～1200℃で炭化水素ガスを分解して得た気相成長炭素繊維を、温度2000～3000℃で熱処理して黒鉛化した後、所定の長さに粉碎したものを負極の電極材料に使用したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】黒鉛化した後、粉碎した気相成長炭素繊維が、直径0.1～5.0 μm、アスペクト比が50以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解液二次電池の改良に関するもので、高容量で、充放電サイクル寿命の長い炭素負極を使用した非水電解液二次電池を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年の各種電子機器の小型化やポータブル化により、小形軽量の高エネルギー密度二次電池の開発が要望されている。また、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量等の特徴を有する優れた二次電池の開発が要望されている。特に非水電解液を使用した二次電池は、従来の水溶液電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有することから、その実用化が待たれている。

【0003】非水電解液二次電池の正極活物質には、二硫化チタンをはじめとして、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン酸化物、五酸化バナジウム、硫化モリブデン、酸化モリブデン等、種々のものが検討されている。

【0004】非水電解液は、非プロトン性の有機溶媒に電解液となる金属塩を溶解させたものが用いられている。例えば、リチウム塩に関しては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等をエチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の単独もしくは混合溶媒に溶解させたものが使用されている。これらの非水電解液は、電池容器に注入されて使用されるが、多孔質のセパレータに含浸したり、高分子量の樹脂を添加して高粘性にしたり、ゲル化させて流動性をなくした状態で使用されることもある。

【0005】非水電解液電池の負極活物質として、従来より様々な物質が検討されてきたが、高エネルギー密度が期待されるものとして、リチウム系の負極が注目を浴びている。特に非水電解液二次電池の負極として、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオンを保持させた炭素等が検討されている。

【0006】リチウム金属は高い起電力を有し、高エネルギー密度が期待できるが、その高い反応性のために電

池の安全性に問題があり、充電反応において微粒子状の金属リチウムが発生しやすく、内部短絡や充放電効率の低下等が起こるという大きな問題を抱えている。

【0007】リチウム合金は、このような放電反応に関与しない金属リチウムの発生を防止することができるが、特性上合金の電位がリチウム電位に対して貴方向にシフトし、放電電圧が低下するという欠点があった。また成分に金属リチウムを含有しているために、安全性には問題を残していた。

10 【0008】安全性の問題を改善するために、リチウムイオンを保持するホスト物質として、炭素負極が検討されている。充電された炭素負極は、結晶格子の層間にリチウムイオンを保持しており、放電反応により容易にリチウムイオンを放出する。炭素負極は、金属リチウムを使用しないので安全性に優れ、充放電による劣化も少なく、長寿命の有機電解液二次電池が可能となった。

20 【0009】ホスト物質として炭素を使用することにより、リチウム以外のアルカリ金属のイオンも使用することが可能となった。カリウムやナトリウムはリチウムより安価であり、イオン状態で使用するかぎり安定であり、危険性はない。

【0010】従来、負極の炭素結晶に関しては、完全に黒鉛化したものは好ましくないとされていた。黒鉛化の程度は炭素結晶の格子面間距離である  $d_{002}$  で表され、完全黒鉛化したものは0.3354nmであるが、たとえば特開昭62-122066、特開昭63-26953、特開昭63-69154、特開昭63-114056、特開昭63-276873など、 $d_{002}$ が0.337nm以上と黒鉛化の充分でないもののほうが好ましい特性を示すとされていた。従来より電解液としてプロピレンカーボネートを主とした非水電解液が使用されている

30 が、完全に黒鉛化した炭素はポリビレンカーボネートを分解する性質があり、長寿命の非水電解液電池を得ることができなかったからである。(A. N. Dey, et al. J. Electrochem. Soc. 117 (2), 222, (1970))

しかしながら、非水電解液の主成分としてプロピレンカーボネート以外の溶媒を使用するとこのような現象はなく、結晶化が進み、 $d_{002}$ が0.337nm未満の黒鉛化した炭素でも使用できることが判明した。本発明は黒鉛化の進んだ気相成長炭素繊維を負極に使用した非水電解液二次電池を提供するものである。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】従来、黒鉛化した気相成長炭素繊維は充放電サイクル寿命が短いという欠点があった。従来の気相成長炭素繊維の黒鉛化は以下に述べる製造法で作られていた。

【0012】黒鉛化は不活性気流中2000℃以上で熱処理されるが、気相成長炭素繊維は連続繊維ではないので、通気性のある耐熱容器に充填して黒鉛化炉へ供給されるのであるが、そのままでは見かけ密度が小さくて充填効率が悪いので、予め粉碎することによって見かけ密度を

高くしてから充填されるのが通常であった。

【0013】このようにして得られた気相成長炭素繊維黒鉛化物は、初期の放電容量は大きい、充放電サイクルを繰り返すと急激に容量が減少した。このために、黒鉛化した気相成長炭素繊維は、非水電解液二次電池の負極として好ましくないと考えられていた。

【0014】本発明者らは、この粉碎工程を黒鉛化前ではなく黒鉛化後におこなった繊維を使用すれば、この欠点が解決することを見だして本発明に達した。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液二次電池は、温度950～1200℃で炭化水素ガスを分解して得た気相成長炭素繊維を、温度2000～3000℃で熱処理して黒鉛化した後、所定の長さに粉碎したものを負極の電極材料に使用したことを特徴とするものである。黒鉛化した後、粉碎した気相成長炭素繊維は、直径が0.1～5.0 μm、アスペクト比が50以下であることが好ましい。すなわち、本発明の非水電解液二次電池は、気相成長炭素繊維を熱処理後に粉碎したものを負極として使用することを特徴とするものである。

【0016】気相成長炭素繊維は、水素などのキャリアガスと、触媒となる有機遷移金属化合物と、ベンゼンやプロパン等の炭化水素ガスとの混合ガスを、950～1200℃の炉を通過させることにより得られる繊維状の炭素である。炉内では、まず炭化水素の蒸気中に浮遊する触媒の表面上から直径の小さい素繊維が成長し、さらにこの素繊維上に蒸気層から炭素が蒸着することにより太さ方向に成長する。繊維の成生と長さの成長は低温で起こり易く、高温では太さの成長が起こり易い。炉内では初期に繊維の生成と長さの成長が、後期には太さの成長が起こり易い。したがって、炉の入り口をやや低温に、出口側を高温に設定すると生産性が高くなる。また炉内での繊維の滞在時間を長くすることにより、繊維径を太くすることができる。このような炭素繊維の製法は流動気相法と称され、その一例は特開昭60-54998に示されている。気相成長炭素繊維の製造法としては、この流動気相法が生産性の点から優れているが、基板に繊維生成触媒をシーディングするいわゆる基板法によっても製造することができる。炉から取り出された炭素繊維の形状は、電池特性の点から、直径0.1～5.0 μm、さらには1.5～3.0 μmが好ましい。

【0017】気相成長炭素繊維の黒鉛化度を上げる場合は、黒鉛化炉により行われる。気相成長炭素繊維は連続繊維ではないために、容器に置いて熱処理が行われる。粉碎後の炭素繊維を黒鉛やセラミック等の耐熱容器に充填して黒鉛化炉を通過させることにより、黒鉛化に必要な熱処理が行われる。該容器は雰囲気置換できるように、小孔がいくつか穿たれている。黒鉛化炉内で容器は真空に引かれ、アルゴンや窒素、その他の不活性ガスで置換された後、加熱域に導入される。ここで黒鉛化とは

$d_{002}$  を0.345nm以下、好ましくは0.337nm以下にすることをいい、そのための熱処理温度は原料繊維によっても異なるが、一般に2000℃以上、好ましくは2700℃以上である。熱処理することにより炭素繊維の結晶子の大きさも増大する。学振法により求めたC軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ は、熱処理前の5nm以下から10nm以上に増大する。

【0018】黒鉛化された繊維は次に所定の長さに粉碎される。粉碎は常用されているボールミル、液体中でセラミックボールと共に激しく攪拌させるアクマイザー<sup>TM</sup>（細川ミクロン（株）製）、気流中で回転羽根で激しく攪拌させるハイブリダイザー<sup>TM</sup>（奈良機械製作所（株）製）などを使用して行われる。アスペクト比を50以下、好ましくは30以下にまで粉碎する。アスペクト比が大きいと嵩密度が大きくなり、電極への充填密度が低くなり、容積効率が低下する。

【0019】ここで所定の長さに粉碎するとは、黒鉛化後に目的とする長さを達成することであり、熱処理前の粉碎を禁止するものでなく、最終長さへの粉碎を熱処理後に行って、繊維の破断面のほとんどが熱処理後に生成していればよい。

【0020】繊維の粉碎時または粉碎後に繊維の温度が高くなることは、得られる電池の性能を悪化させるので好ましくない。なるべく500℃以下、好ましくは300℃以下に保つ。そのためには粉碎を液流または気流で行うのが好ましい。また電池の製造にあたっては、できるかぎり加熱を避けるのが好ましい。

【0021】電池の製造にあたっては、電解液としてプロピレンカーボネートを主体としない非水電解液を用いさえすれば、従来の技術がそのまま使用可能である。

【0022】

【作用】黒鉛化のための熱処理を行った後に粉碎した気相成長炭素繊維を負極に使用した本発明の非水電解液二次電池は、充放電サイクル寿命が長く、エネルギー密度が格段に高い特徴を有している。

【0023】気相成長炭素繊維は、共有結合で結ばれた炭素原子の六角環網平面が、ファン・デル・ワールス力で同心円状に何層も積み重なった層状構造を有している。炭素網平面が作る層間に負極のイオンが挿入されることにより充電反応が起こり、層間より離脱することにより放電反応が起こる。層間へのイオンの挿入は、気相成長炭素繊維の切断面でのみ可能であり、炭素原子の六角環網平面で覆われた繊維の側面では起こり得ない。したがって、気相成長炭素繊維を負極に使用するためには粉碎は不可欠であるが、粉碎後に熱処理した従来の気相成長炭素繊維は、充放電サイクル寿命が極めて短かった。この理由は明かでないが、熱処理工程において、気相成長炭素繊維の切断面に不純物が吸着したり、切断面の炭素の結合状態が変化したためではないかと考えられる。このことはESCA（X線光電子分光分析）やESR（電

子スピン共鳴分析)により推定された。

【0024】本発明電池に使用する気相成長炭素繊維は、黒鉛化のための熱処理を行った後に粉碎したもので、切断面における不純物の吸着はなく、結晶構造のそろった炭素網層が露出している。このために、充放電反応にともなう切断面でのイオンの移動が容易であり、サイクルを繰り返しても容量の低下は少なくなった。

【0025】

【実施例】

実施例1

フェロセン ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) を触媒とし、ベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) を炭素原料に使用して、1080℃の水素気流中で気相成長炭素繊維を製造した。太さの成長時間を変えることによって、平均長さがいずれも100  $\mu\text{m}$  で、平均直径が0.3 ~ 3.0  $\mu\text{m}$  の炭素繊維を得た。これらの炭素繊維の一部はハイブリダイザーで粉碎した後、2000~3000℃で熱処理し、他の一部は熱処理した後、粉碎した。このようにして得た各種気相成長炭素繊維95部に対\*

\*して、結着剤のポリフッ化ビニリデン5部と溶剤のN-メチル-2-ピロリドン25部を混練してペースト状にし、厚さ1.0mm、多孔度98%のニッケル発泡体に塗布した後、乾燥、圧延を施して、厚さ約0.5mmの電極基板を作成した。この電極基板を打ち抜いて、幅14mm、長さ52mmの短冊状の試験電極を得た。これらの試験電極は、リチウムを対極にして、充放電サイクル試験を行い、放電容量の変化を測定した。非水電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットルの割合で溶解したものを使用した。14mAの電流で、リチウムの電位に対して0Vまで充電し、1.2Vまで放電する充放電サイクルを繰り返した。

【0026】表1に試験電極に使用した気相成長炭素繊維の製造条件、その他と炭素繊維の重量当たりの放電容量を示した。

【0027】

【表1】

No	繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	熱処理 温度 $^{\circ}\text{C}$	粉碎時期	アスペクト 比	$d_{002}$ (nm)	Lc (nm)	放電容量 mAh/g	
							初期	10サイクル
1	0.3	—	—	33	0.352	3.1	250	240
2	0.8	—	—	15	0.350	4.3	230	200
3	1.4	—	—	11	0.349	4.7	200	150
4	2.0	—	—	4.5	0.349	4.7	200	140
5	0.3	2100	熱処理前	23	0.342	29	160	110
6	0.8	2100	〃	11	0.342	30	175	100
7	0.8	2800	〃	16	0.336	>100	260	140
8	2.0	2800	〃	5.5	0.336	>100	260	150
9	2.0	2000	熱処理後	5.0	0.343	28	230	225
10	1.4	2100	〃	7.8	0.341	29	250	240
11	2.0	2100	〃	5.0	0.342	28	265	260
12	0.3	2800	〃	27	0.336	>100	290	290
13	0.8	2800	〃	13	0.336	>100	295	290
14	1.4	2800	〃	6.4	0.336	>100	300	295
15	2.0	2800	〃	5.0	0.336	>100	300	295
16	3.0	2800	〃	3.3	0.336	>100	295	295
17	2.0	3000	〃	5.0	0.336	>100	300	300

熱処理をしない炭素繊維であるNo.1~4の放電容量は200 ~ 250mAh/gであり、繊維径が大きくなると、充放電サイクルにともなう容量の低下が認められた。粉碎後に熱

処理したNo.5~8は、何れも10サイクル後の容量低下が大きかった。粉碎後に熱処理することにより、繊維断面に何らかの変化を生じたものと思われる。熱処理後に粉

砕したNo. 9~17は放電容量が大きく、10サイクル後もほとんど容量の低下は認められなかった。熱処理により、気相成長炭素繊維の黒鉛化度が上がり、熱処理後に粉碎することにより、清浄な繊維断面が表れるために容量低下が少ないものと思われる。

#### 【0028】実施例2

図1は本発明の一実施例である角形電池の要部断面図である。

【0029】1はステンレス鋼製の角形容器であり、その内部に負極2と、セパレータ3、正極4を収納している。負極2は発泡ニッケルに炭素粉末を保持させたものであり、非水電解液を含浸したポリプロピレン製の多孔質セパレータ3を介して、 $\text{LiCoO}_2$  正極と交互に挿入されている。5は容器蓋であり、容器1の開口部に周縁部で溶接されている。容器蓋5の中央部にはガスケット6を介してはとめ7が固定されており、正極端子9が溶接されている。8は正極端子9の内部に固定された安全弁であり、はとめ7の開口部を封止している。10は、電池の異常時に内部圧力が上昇し、安全弁8が作動したときの排気口である。11は負極2の上部に設けた負極リードであり、電池蓋5の内面に接続されている。12は正極4の上部に設けた正極リードであり、正極接続片13を介してはとめ7と接続している。

【0030】本発明電池に使用した負極は次のようにして作製した。

【0031】重量比で、負極活物質である炭素材料95部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン5部からなる炭素合剤を溶剤のN-メチル-2-ピロリドン25部で混練してペースト状にし、厚さ1.0mm、多孔度98%のニッケル発泡体に塗布した後、乾燥、圧延を施して、厚さ0.5mmの電極基板を作成した。この電極基板を打ち抜いて、幅14mm、長さ52mmの短冊状の負極板を得た。負極1枚当りの活物質炭素合剤の重量は0.40gであった。ここで用いた炭素材料は、気相成長法により作製した炭素繊維で、1080℃の気相中で析出させたものを2800℃で熱処理し、その後には粉碎して得たものである。繊維の直径は $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比は5である。X線回折法により求めた物性値は、結晶層間距離( $d_{002}$ )が0.336nm、C軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ は100nm以上である。

【0032】正極は次のようにして作製した。正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ を85部と、導電剤のアセチレンブラック10部と結着剤のPTFEディスパージョン水溶液(ポリ四フッ化エチレン樹脂15%)34部を混練し、これを一對のロール間に通してシート状にした後、アルミニウム製のエキスパンドメタルの芯材の両面に圧着して、厚さ0.5mmの正極基板を作製した。この基板を打ち抜いて、幅14mm、長さ52mmの短冊状正極を得た。正極1枚中の活物質の重量は1.05gで、約100mAhの放電が可能である。

【0033】正極3枚、負極4枚で、公称容量300mAhの二次電池を構成した。セパレータとして、厚さ0.18mm、

目付け50g/m<sup>2</sup>のポリプロピレン不織布を用い、正極板を被覆し、周囲をヒートシールした。非水電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットルの割合で溶解したものを使用した。実施例電池の寸法は、厚さ6mm、幅16mm、高さ65mmであり、この電池をAとする。

【0034】比較例として、負極に従来の製法による気相成長炭素繊維を使用した比較例電池BとCを作製した。負極以外の構成材は本発明実施例と同じものを使用した。

【0035】比較例電池Bに使用した炭素材料は、1080℃で製造した気相成長炭素繊維を粉碎して、アスペクト比5とした後、2800℃で熱処理して黒鉛化したものである。

【0036】比較例電池Cに使用した炭素材料は、1080℃で製造した気相成長炭素繊維を粉碎して、アスペクト比5としたもので、黒鉛化のための熱処理をしなかったものである。

【0037】図2は電池の第1回目の放電特性である。Aは本発明の実施例電池であり、BとCは従来の製法による気相成長炭素繊維の負極を使用した比較例電池である。何れも温度25℃において、電流75mAで端子電圧4.1Vまで充電した後、同じ電流で2.8Vまで放電したものである。本発明電池Aと比較例電池Bの放電容量が多く、熱処理の効果が認められた。

【0038】図3は充放電サイクルにともなう放電容量の変化を示したものである。粉碎後に熱処理した気相成長炭素繊維を使用した比較例電池Bは充放電サイクルにつれて急激に放電容量が減少するのが認められた。本発明実施例電池Aは、放電容量が大きく、充放電サイクルにおける容量の低下が少ないことが示された。電池A、B、Cは負極のみが異なる同一構成の電池であり、負極の種類によって特性は大きく変化した。

#### 【0039】

【発明の効果】950~1200℃の温度で製造される気相成長炭素繊維を、2000~3000℃で熱処理して黒鉛化した後、所定の長さに粉碎したものを負極の電極材料に使用することにより、高容量で充放電サイクルにともなう劣化の少ない非水電解液二次電池が可能となった。気相成長炭素繊維を熱処理後に粉碎することにより、イオン拡散のための清浄な切断面を析出させることができた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における電池の構造を示す断面図。

【図2】電池の第1回目の放電特性を示す図。

【図3】充放電サイクル数と放電容量の関係を示す図。

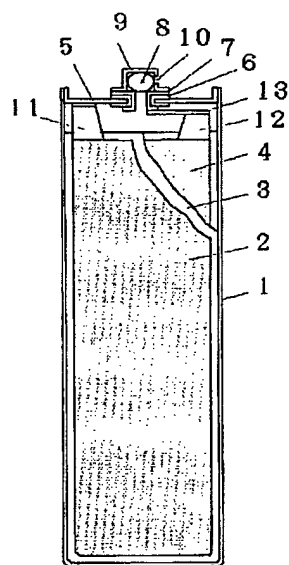
#### 【符号の説明】

- 1 容器
- 2 負極
- 3 セパレータ

- 4 正極  
5 容器蓋  
6 ガasket  
7 はとめ  
8 安全弁  
9 正極端子  
10 排気口

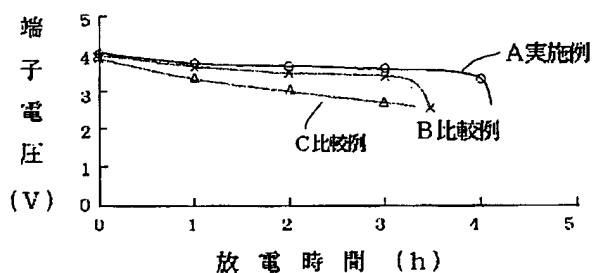
- 11 負極リード  
12 正極リード  
13 正極接続片  
A 実施例電池  
B 比較例電池  
C 比較例電池

【図1】

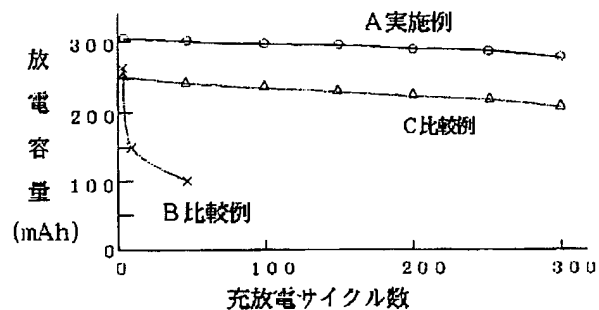


- 1・・・容器  
2・・・負極  
3・・・セパレータ  
4・・・正極  
5・・・容器蓋  
6・・・ガスケット  
7・・・はとめ  
8・・・安全弁  
9・・・正極端子  
10・・・排気口  
11・・・負極リード  
12・・・正極リード  
13・・・正極接続片

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 小松 茂生

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

日本電池株式会社内